

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 7/50, C23G 5/06, C11D 7/26, 17/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50555
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01565			(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 2000 (25.02.00)			
(30) Prioritätsdaten: 199 08 434,3 26. Februar 1999 (26.02.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DR. O.K. WACK CHEMIE GMBH [DE/DE]; Bunsenstr. 6, D-85053 Ingolstadt (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WACK, Oskar [DE/DE]; Bunsenstr. 6, D-85053 Ingolstadt (DE).			
(74) Anwalt: BARSKE, Heiko; Blumbach, Kramer & Partner GbR, Radeckestr. 43, D-81245 München (DE).			
Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.			
(54) Title: METHOD AND CLEANING FLUID FOR THE WET CLEANING OF OBJECTS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND REINIGUNGSFLÜSSIGKEIT ZUM FLÜSSIGREINIGEN VON GEGENSTÄNDEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for the wet cleaning of objects which uses a cleaning fluid consisting of water and an organic solvent. In a defined range of concentrations and temperatures the cleaning fluid and the water form a solution and outside said ranges present a miscibility gap. For wet cleaning the cleaning fluid is in the state of the miscibility gap and contains the solvent at a concentration which at the temperature prevailing during wet cleaning is greater than the concentration at which the miscibility gap begins when the solvent is added to water.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Für die Flüssigreinigung von Gegenständen wird eine Reinigungsflüssigkeit aus Wasser und einem organischen Reinigungsmittel verwendet, wobei die Reinigungsflüssigkeit und das Wasser innerhalb bestimmter Konzentrations- und Temperaturbereiche eine Lösung bilden und außerhalb dieser Bereiche eine Mischungslücke aufweisen. Die Reinigungsflüssigkeit ist für die Flüssigreinigung im Zustand der Mischungslücke vorhanden und enthält das Lösungsmittel in einer Konzentration, die bei der bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur über derjenigen Konzentration liegt, bei der, ausgehend von Wasser, bei Zugabe des Lösungsmittels die Mischungslücke einsetzt.</p>			



Verfahren und Reinigungsflüssigkeit zum Flüssigreinigen von Gegenständen

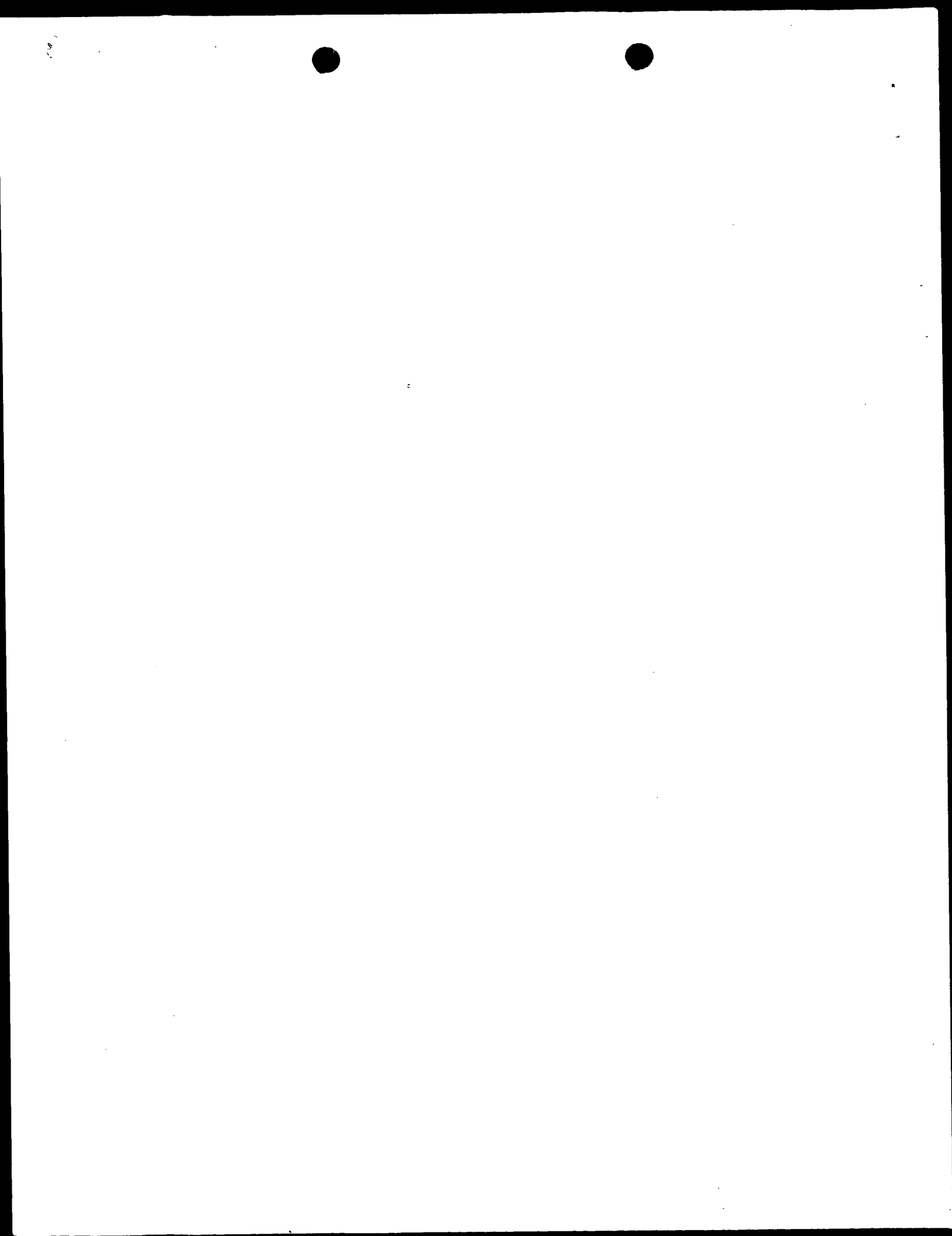
5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Reinigungsflüssigkeiten zum Flüssigreinigen von Gegenständen.

10 Bei der Flüssigreinigung werden entsprechend verschmutzte Gegenstände normalerweise mit in hoher Konzentration vorhandenem organischem Lösungsmittel in Berührung gebracht, das auf den jeweils zu entfernen Schmutz abgestimmt ist. Eine Eigenart dieser
15 Reinigungsverfahren besteht darin, dass verhältnismäßig viel Lösungsmittel gebraucht wird und wegen seiner Verunreinigung nachgeschärft werden muss. Des weiteren besteht, insbesondere wenn bei höherer als Zimmertemperatur gearbeitet wird, Feuergefahr, da die Lösungsmitteldämpfe meistens leicht entzündlich sind. Bei einer Reihe von Lösungsmitteln ist nicht auszuschließen, dass deren Rückstände auf der Oberfläche der gereinigten
20 Gegenstände zurückbleiben, so dass der Reinigung eine oder mehrere Spülungen folgen müssen, um die Reinigungsmittelrückstände zuverlässig zu entfernen.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und Reinigungsflüssigkeiten anzugeben, bei dem bzw. denen die geschilderten Probleme nicht bestehen.

Der das Verfahren betreffende Teil der Erfindungsaufgabe wird mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst.

25 Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung einer Reinigungsflüssigkeit aus Wasser und wenigstens einem Lösungsmittel, das mit Wasser eine Mischungslücke bildet und Arbeiten mit einer Lösungsmittelkonzentration, bei der die Reinigungsflüssigkeit im Zustand der Mischungslücke vorliegt, die gleiche oder sogar eine bessere Reinigungseffizienz erreicht wird, wie sie erreicht wird, wenn ausschließlich mit dem Lösungsmittel, d.h. dem Lösungsmittel in 100 %-iger Konzentration, gereinigt wird.
30 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Konzentration des Lösungsmittels ganz



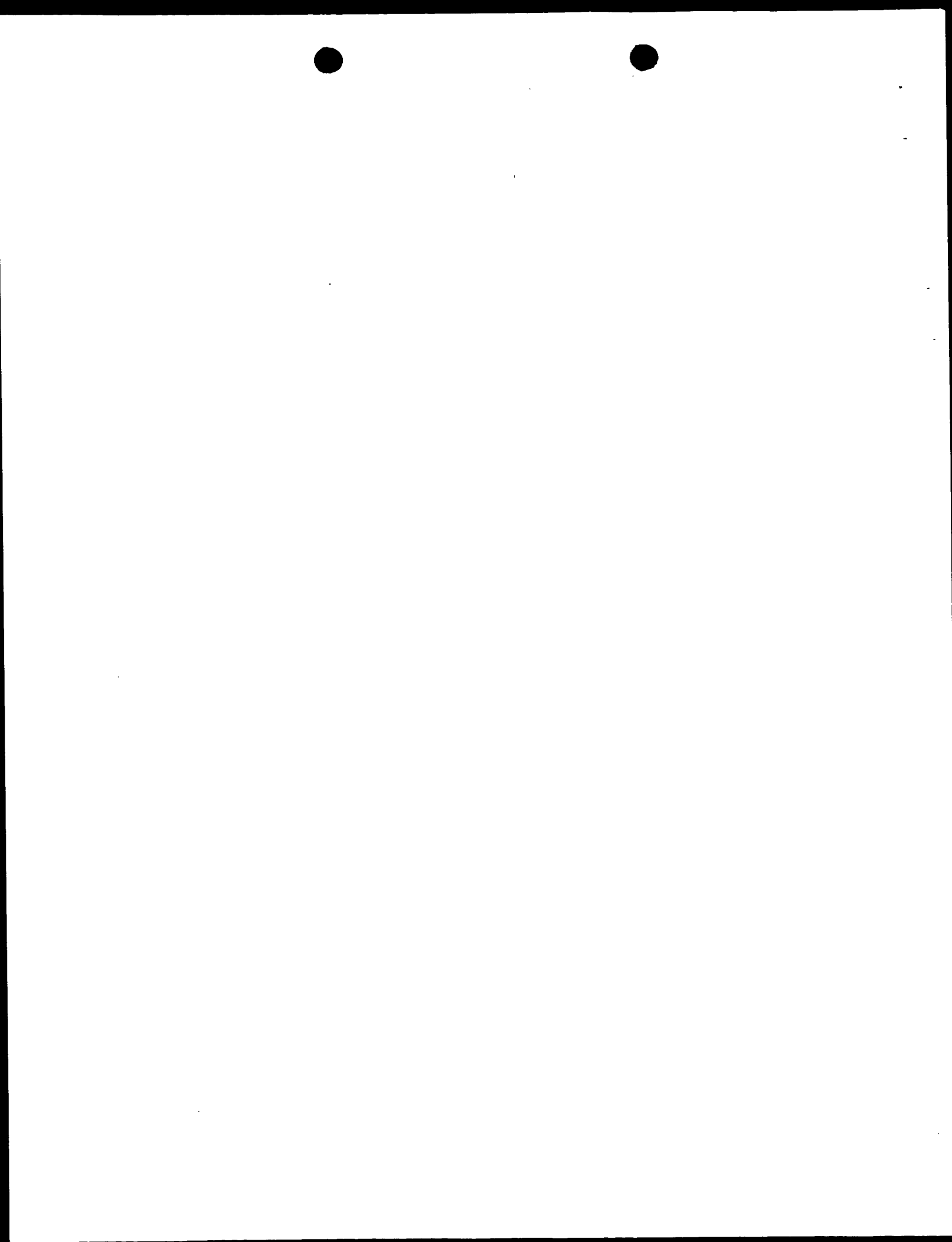
erheblich herabgesetzt werden und liegt im allgemeinen lediglich im Bereich von 10 % - 20 %, so dass der Einsatz des Lösungsmittels erheblich vermindert ist. Auch bei erhöhter Temperatur hat der sich über der Reinigungsflüssigkeit bildende Dampf einen so hohen Wassergehalt, dass keine Entflammungsgefahr besteht. Ein zusätzlicher Vorteil des
5 erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass sich der zu entfernende Schmutz an der Oberfläche der wässrigen Phase der Reinigungsflüssigkeit absetzt und dort abgezogen werden kann, so dass die Reinigungsflüssigkeit bzw. das Lösungsmittel nur wenig nachgeschärft werden muss. Da die Reinigungsflüssigkeit auch bzw. vorwiegend Wasser enthält, wird bei der Flüssigreinigung nicht nur organischer Schmutz, sondern auch anorganischer
10 Schmutz wirksam entfernt.

Typische Schmutzarten, für die das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar ist, sind Öle, Fette, Flussmittel wie Harze, Pigmente, Staub, nicht ausgehärtete Epoxidmaterialien, wie z.B. Kleber, Rückstände von Läpp- und Polierpasten, Rückstände von
15 Bearbeitungsflüssigkeiten wie Stanzöle, Bohr- und Schneidemulsionen usw. Besonders gut eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Leiterplatten, Schablonen, Metallteilen unterschiedlichster Geometrie und aus unterschiedlichsten Metallen. Typische organische Lösungsmittel sind Propylenglykolether, Ester, Ketone mit begrenzter Wasserlöslichkeit usw.

20

Das verwendete organische Lösungsmittel ist im Wasser innerhalb gewisser Mischungsverhältnissbereiche löslich ist, d.h. es bildet eine klare Lösung. In einem meist temperaturabhängigen Konzentrationsbereich ist eine Mischungslücke vorhanden, wobei sich die Reinigungsflüssigkeit im allgemeinen trübt bzw. eine Emulsion des Typs
25 Lösungsmittel in Wasser bildet. Das Mischungsverhältnis der Reinigungsflüssigkeit wird bevorzugt so eingestellt, dass im bei der Flüssigreinigungstemperatur deutlich im Bereich der Mischungslücke gearbeitet wird, d.h. dass nicht die Gefahr besteht, dass die Reinigungsflüssigkeit in den Zustand der echten Lösung übergeht.

30



Bei einer Mischung von Dipropylenglykol-n-propyl-ether beispielsweise beginnt die Mischungslücke, sobald bei etwa 20 °C mehr als 5 % des Lösungsmittels dem Wasser zugesetzt wird. Für ein gutes Reinigungsergebnis ist es vorteilhaft, mit mindestens 10 % Dipropylenglykol-n-propyl-ether in Wasser zu arbeiten.

5

Bevorzugt wird mit einer gewissen Mindestkonzentration an organischem Lösungsmittel gearbeitet, die bei 5, vorzugsweise 10 Gew.-% liegt.

- 10 Vorteilhaft ist, wenn während des Flüssigreinigens die Flüssigkeit in intensive Bewegung versetzt wird, beispielsweise mittels Ultraschalls. Dadurch werden einerseits die beiden Phasen der Reinigungsflüssigkeit gut durchmischt und andererseits eine massive mechanische Wechselwirkung zwischen der Reinigungsflüssigkeit und den zu reinigenden Gegenständen erzielt. Überraschenderweise reichen dabei verhältnismäßig geringe
- 15 Anregungsleistungen des Ultraschallschwingers, wie sie für vorwiegend wässrige Reinigungsflüssigkeiten notwendig sind, um auch Schmutzarten wirksam zu entfernen, die herkömmlicherweise mit organischen Lösungsmitteln und hohen Ultraschallleistungen entfernt werden.
- 20 Die Reinigungstemperatur liegt bevorzugt in einem Bereich zwischen 20 und 50 °C. Damit können auch temperaturempfindliche Gegenstände problemlos gereinigt werden. Es wird nicht viel Heizenergie verbraucht. Die auftretenden Dampfdrucke sind gering, wodurch die Prozessführung einfach ist und die Umwelt gering belastet wird.
- 25 Der Anspruch 5 ist auf die grundsätzliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Reinigungsflüssigkeit gerichtet. Diese Reinigungsflüssigkeit unterscheidet sich von herkömmlichen, wässrigen Reinigungsflüssigkeiten dadurch, dass sie, wie vorstehend erläutert, auch organische Verschmutzungen entfernt. Von herkömmlichen, auf organischen Lösungsmitteln basierenden Reinigungsflüssigkeiten unterscheidet sich die
- 30 erfindungsgemäße dadurch, dass sie auch von typischen, mit Wasser entfernbaren

Schmutzarten reinigt.

Vorteilhafterweise beträgt die Konzentration des organischen Lösungsmittels mindestens 5, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Schon mit dieser Konzentration wird im allgemeinen eine Reinigungswirkung erzielt, die ähnlich gut oder sogar besser als die mit dem reinen Lösungsmittel erzielte ist, jedoch den Vorteil hat, dass auch wasserlöslicher Schmutz gelöst wird. Auf den weiteren Vorteil, dass sich beim Arbeiten mit einer trüben Lösung mit den vorgenannten Eigenschaften der gelöste Schmutz an der Oberfläche der wässrigen Phase der Flüssigkeit absetzt und dadurch leicht entfernt werden kann, sei nochmals hingewiesen.

Bei einer vorteilhaften Zusammensetzung ist das organische Lösungsmittel Propylenglykolether, der vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 10 und 30 Gew.-%, bevorzugt 10 und 20 Gew.-% vorliegt. Eine solche Reinigungsflüssigkeit ist besonders vorteilhaft zum Reinigen von unterschiedlichsten Verschmutzungen, wie Ölen, Fette, Harze, Kleber usw. geeignet.

Bei einer anderen vorteilhaften Zusammensetzung ist das Lösungsmittel bzw. enthält es Etherazetat, beispielsweise Glykoletherazetat, in einer Konzentration beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Eine solche Reinigungsflüssigkeit eignet sich besonders vorteilhaft zum Entfernen von nicht ausgehärteten Epoximaterialien und Klebern eignet. Als Propylenglykolether können beispielsweise Dipropylenglykol-n-propylether oder Dipropylenglykol-n-butylether verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Reinigungsflüssigkeit kann ein einfaches Zweiphasensystem aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel sein. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Glykolether, Etherazetat, Butylazetat, Ester, wie Malonsäureester, Milchsäureester, Ketone, wie Azeton, Isobutylketon usw..

Es können mehrere organische Lösungsmittel vorhanden sein.

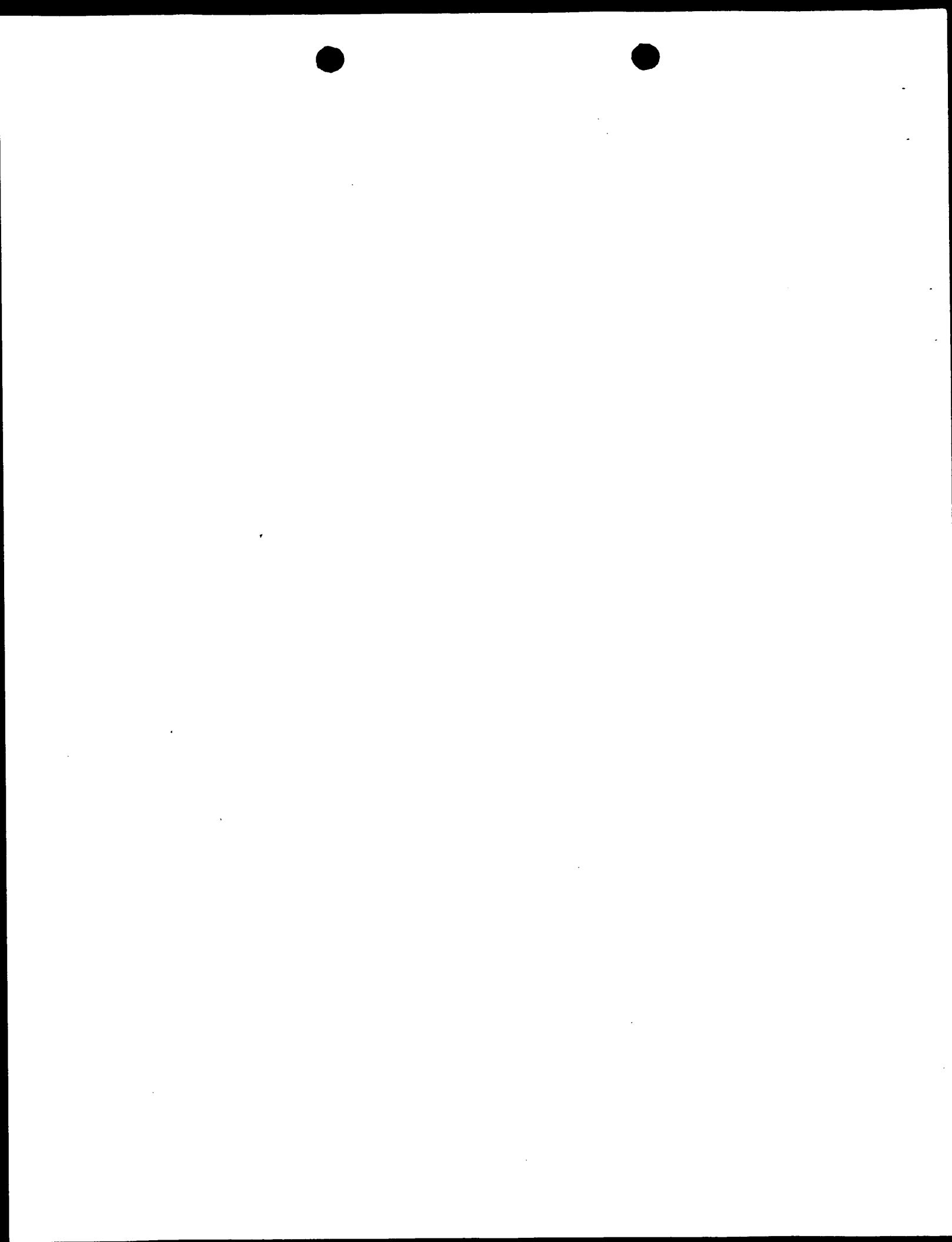
Die erfindungsgemäße Reinigungsflüssigkeit kann ein gut wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthalten, in dem ein schlecht wasserlösliches organisches Lösungsmittel
5 gelöst ist, das auf diese Weise in das Wasser eingebracht ist.

Dazu wird beispielsweise eine Mischung aus 80 Gew.-% gut wasserlöslichem Lösungsmittel und 20 Gew.-% schlecht wasserlöslichem oder wasserunlöslichem Lösungsmittel
10
10
bereitet und dann in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-% in Wasser eingebracht.

Als gut wasserlösliches Lösungsmittel dient beispielsweise ein Glykolether, wie Propylenglykol-mono-methyl-ether, Dipropylenglykol-mono-methyl-ether oder Tripropylenglykol-mono-methyl-ether. Als schlecht wasserlösliches Lösungsmittel wird
15
15
beispielsweise Propylenglykolether eingesetzt, wie Propylenglykol-mono-butyl-ether, Dipropylenglykol-mono-butyl-ether, Tripropylenglykol-mono-butyl-ether oder Propylenglykol-mono-methyl-ether-acetat, Propylenglykol-di-acetat, Dipropylenglykol-di-methyl-ether. Auch Terpene und höhere Alkohole können verwendet werden.

20 Zusammenfassend ermöglicht die Erfindung eine außerordentlich wirksame Reinigung von komplex verschmutzten Gegenständen mit geringem Lösungsmiteleinsatz, geringem Lösungsmittelverbrauch und geringer Umweltbelastung. Überraschenderweise werden mit geringeren Lösungsmittelkonzentrationen außerordentlich gute Reinigungswirkungen erzielt, beispielsweise können Kleber, insbesondere Epoxidkleber mit einer wässrigen Reinigungs-
25
25
flüssigkeit entfernt werden, die zu 90 % auf Wasser besteht.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Reinigungsflüssigkeit muß nicht zwingend eine trübe Emulsion sein. Die Emulsion kann auch transparent sein, wobei der Unterschied zwischen den beiden Emulsionen in deren Teilchengröße liegt. In milchig-trüben
30
30
Emulsionen haben die in Wasser dispergierten Teilchen bzw. Tröpfchen des organi-



schen Lösungsmittels allgemein einen Durchmesser von etwa $0,1 \mu\text{m}$, während in transparenten Emulsionen die Teilchendurchmesser deutlich unter $0,1 \mu\text{m}$ liegen. Vorteilhaft sind jedoch größere Teilchendurchmesser, d.h. trübe Emulsionen.

- 5 Es versteht sich, dass der erfindungsgemäßen Reinigungsflüssigkeit weitere Bestandteile zugegeben werden können, beispielsweise Emulgatoren, Korrosionsinhibitoren usw. Bei den erfindungsgemäßen Reinigungsflüssigkeiten ist der Wassergehalt im allgemeinen erheblich größer als der Gehalt an organischem Lösungsmittel, so dass die innere, emulgierte Phase durch das Lösungsmittel gebildet ist und die äußere, zusammenhängende
- 10 Phase durch das Wasser gebildet ist. Man spricht dann von einer Organik in Wasser oder Lösungsmittel in Wasser Emulsion. Zur Erkennung, ob es sich um eine solche Emulsion handelt, sei auf Römpps Chemielexikon, 8. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1981, Seite 1128 verwiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Flüssigreinigen von Gegenständen, bei welchem Verfahren die zu
5 reinigenden Gegenstände in intensive Berührung mit einer Reinigungsflüssigkeit
gebracht werden, die ein organisches Lösungsmittel mit guten Lösungseigenschaften für
zu entfernenden Schmutz aufweist,
dadurch gekennzeichnet, daß
eine Reinigungsflüssigkeit verwendet wird, die innerhalb bestimmter Konzentrations -
10 und Temperaturbereiche eine Lösung bildet und außerhalb dieser Bereiche eine
Mischungslücke aufweist, wobei die Reinigungsflüssigkeit für die Flüssigreinigung im
Zustand der Mischungslücke vorhanden ist und das Lösungsmittel in einer
Konzentration enthält, die bei der bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur
über derjenigen Konzentration liegt, bei der, ausgehend von Wasser, bei Zugabe des
15 Lösungsmittels die Mischungslücke einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische
Lösungsmittel in einer Konzentration von mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise
mindestens 10 Gew.-% vorhanden ist.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass unter
Beaufschlagung mit Ultraschall geeinigt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 Temperatur, bei der flüssiggereinigt wird, zwischen 20 ° und 50 °C liegt.
5. Reinigungsflüssigkeit zum Flüssigreinigen von Gegenständen,
mit einer Reinigungsflüssigkeit, die ein organisches Lösungsmittel mit guten
Lösungseigenschaften für zu entfernenden Schmutz aufweist,
30 dadurch gekennzeichnet, dass



die Reinigungsflüssigkeit innerhalb bestimmter Konzentrations -und Temperaturbereiche eine Lösung bildet und außerhalb dieser Bereiche eine Mischungslücke aufweist, wobei die Reinigungsflüssigkeit für die Flüssigreinigung im Zustand der Mischungslücke vorhanden ist und das Lösungsmittel in einer Konzentration enthält, die bei der bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur deutlich über derjenigen Konzentration liegt, bei der, ausgehend von Wasser, bei Zugabe in des Lösungsmittels die Mischungslücke einsetzt.

6. Reinigungsflüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Propylenglykolether ist.

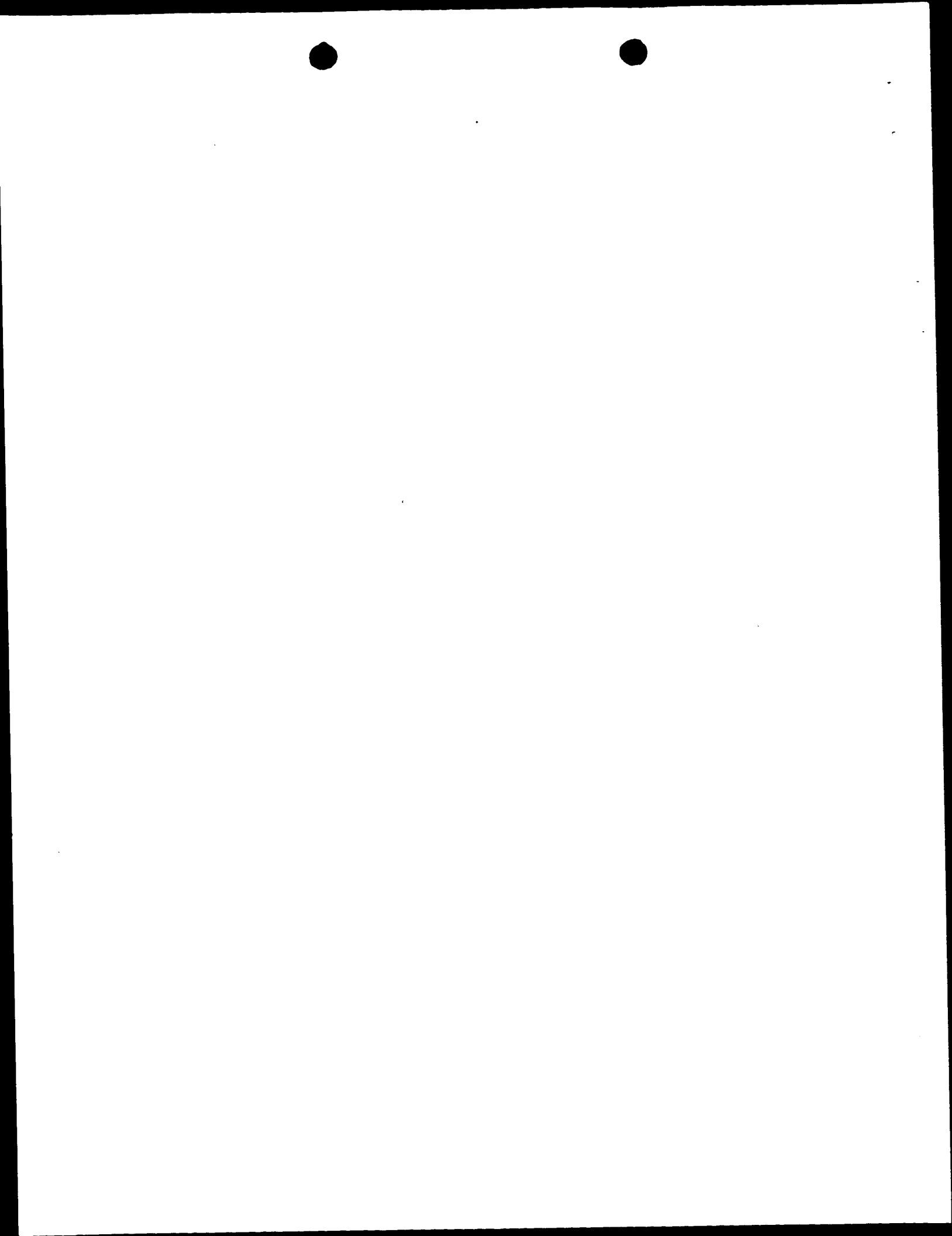
7. Reinigungsflüssigkeit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Propylenglykolether in einer Konzentration zwischen 10 und 30 Gew.-% , vorzugsweise zwischen 10 und 20 Gew.-% , vorliegt.

8. Reinigungsflüssigkeit nach Anspruch 5, gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ein Etherazetat enthält.

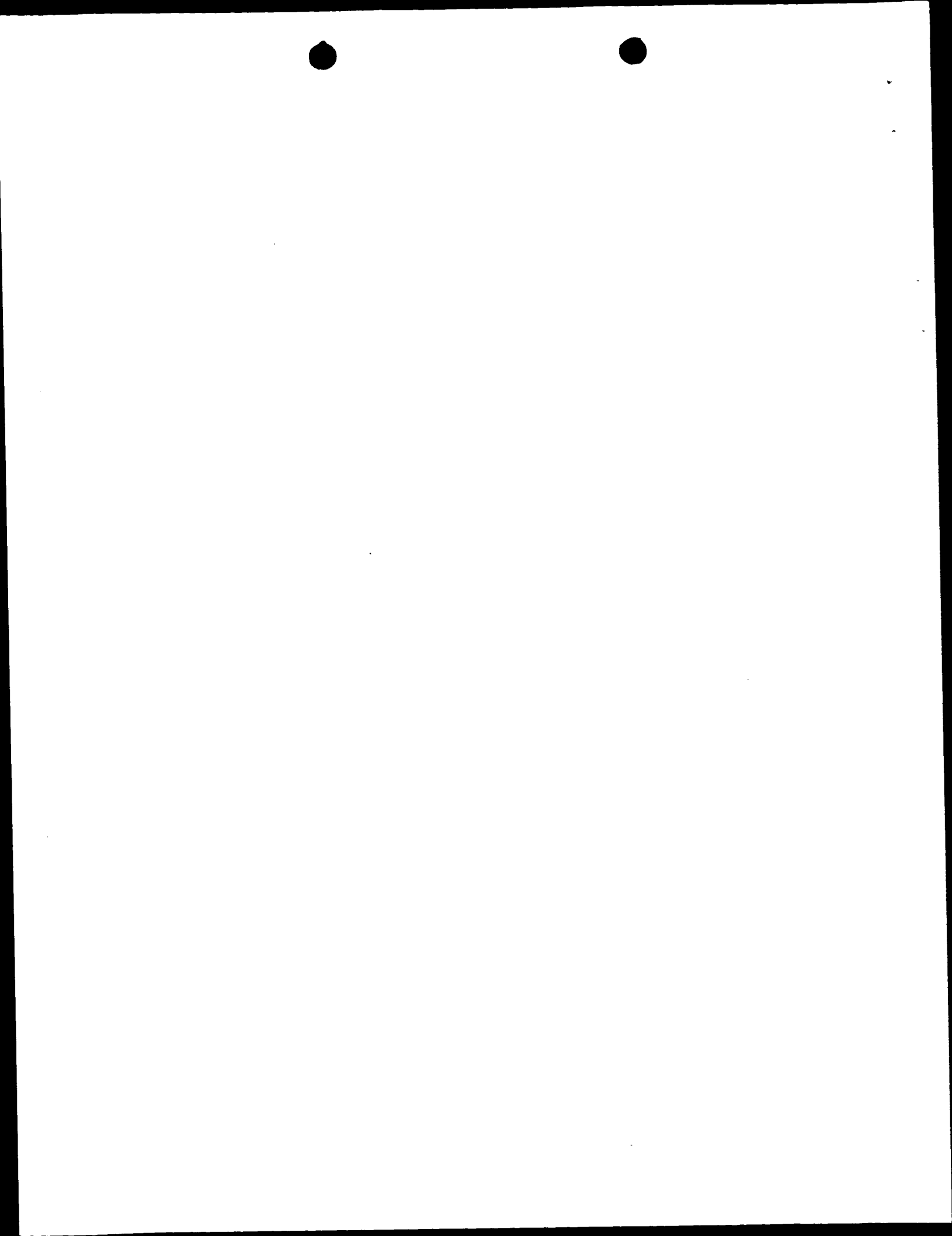
9. Reinigungsflüssigkeit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Etherazetat in einer Konzentration zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.-% vorliegt.

10. Reinigungsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsflüssigkeit aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel besteht.

11. Reinigungsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsflüssigkeit aus Wasser und wenigstens zwei organischen Lösungsmitteln besteht, wobei ein erstes organisches Lösungsmittel gut wasserlöslich ist und ein zweites organisches Lösungsmittel schlecht wasserlöslich und



gut im ersten organischen Lösungsmittel löslich ist..



Zusammenfassung

Verfahren und Reinigungsflüssigkeit zum Flüssigreinigen von Gegenständen

- 5 Für die Flüssigreinigung von Gegenständen wird eine Reinigungsflüssigkeit aus Wasser und einem organischen Reinigungsmittel verwendet, wobei die Reinigungsflüssigkeit und das Wasser innerhalb bestimmter Konzentrations -und Temperaturbereiche eine Lösung bilden und außerhalb dieser Bereiche eine Mischungslücke aufweisen. Die Reinigungsflüssigkeit ist für die Flüssigreinigung im Zustand der Mischungslücke
- 10 vorhanden ist und enthält das Lösungsmittel in einer Konzentration, die bei der bei der Flüssigreinigung herrschenden Temperatur über derjenigen Konzentration liegt, bei der, ausgehend von Wasser, bei Zugabe des Lösungsmittels die Mischungslücke einsetzt.

